

УДК 543.54:543.422:546.5

# СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ (С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЯ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕРКАПТОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*В.Н.Лосев, Н.В.Мазняк, Е.В.Буйко, А.К.Трофимчук\**  
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»  
660041, Красноярск, пр.Свободный, 79  
vesol@online.ru

\* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Украина, Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 17 марта 2005 г.

Для выделения и концентрирования ионов металлов из высокоминерализованных природных вод использован силикагель, химически модифицированный меркаптопропильными группами, позволяющий проводить концентрирование кадмия, меди, свинца, цинка, никеля, висмута, в статическом и динамическом режимах. Кадмий, свинец, цинк, никель после десорбции 1М раствором азотной кислоты определяли в элюате атомно-спектроскопическими методами. Разработанные методики сорбционно-атомно-спектроскопического определения использованы при определении содержания металлов в высокосолевых озерных водах.

**Лосев Владимир Николаевич** - заведующий лабораторией прикладной химии Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** сорбционное выделение и концентрирование элементов, сорбционно-спектроскопические методы определения элементов.

Автор 90 научных работ.

**Мазняк Наталья Валерьевна** - старший научный сотрудник лаборатории прикладной химии Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** атомно-спектроскопические методы определения элементов.

Автор 54 научных работ.

**Буйко Елена Васильевна** - аспирант.

**Область научных интересов:** сорбционно-спектроскопические методы определения цветных и тяжелых металлов, химия окружающей среды, экология.

Автор 12 научных работ.

**Трофимчук Анатолий Константинович** – профессор кафедры неорганической химии Киевского национального университета им. Тараса Шевченко, доктор химических наук.

**Область научных интересов:** синтез сорбентов на основе оксидов кремния с заданными физико-химическими свойствами.

Автор 256 научных работ.

Для определения концентрации экологически важных ионов металлов в природных водах в основном используются физические и физико-химические методы анализа. Однако определить микроэлементы с их использованием с достаточной надежностью и точностью не всегда возможно в виду сложности анализируемых объектов

и низких концентраций ионов металлов. Ограниченная чувствительность и селективность инструментальных методов требует проведения предварительного выделения и концентрирования элементов перед их последующим определением. При прямом анализе высокосолевых озерных вод методами АЭС-ИСП и ААС-ЭТА высокие содержа-

ния щелочных и щелочноземельных элементов оказывают негативное влияние на результаты определения: при АЭС-ИСП определении усиливается свечение плазмы и снижается интенсивность линий элементов; при ААС-ЭТА повышается неселективное поглощение и химические влияния за счет присутствия значительного содержания хлоридов, делающее в большинстве случаев невозможным проведение определения. Использование методов выделения и концентрирования необходимо и для отделения определяемых элементов от матричных компонентов высокоминерализованных природных вод. Для выделения тяжелых и цветных металлов из природных вод наиболее перспективным является сорбционный метод, позволяющий выделять микрокомпоненты из больших объемов растворов сложного состава на относительно небольшой массе сорбента, снизить относительный предел обнаружения, устранить или значительно снизить влияние макрокомпонентов. Для выделения и концентрирования тяжелых и цветных металлов из природных и сточных вод в настоящее время предложено большее количество сорбентов различной природы. Важнейшими показателями целесообразности применения сорбентов в аналитических целях является скорость установления сорбционного равновесия при их контакте с раствором металла, а также легкость его последующей десорбции (элюирования). Оптимальными в этом плане являются волокнистые сорбенты на основе полимерных нитей [1] и химически модифицированные силикагели (ХМС) [2]. Поверхностное расположение функциональных групп ХМС обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов. Силикагели, химически модифицированные тиольными группами, предложены для сорбционного концентрирования германия [3], цинка, кадмия, меди [4], для сорбционного выделения и определения меди [5], палладия [6], золота [7], осмия [8].

Цель настоящей работы – разработка комбинированных методик сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения металлов в высокоминерализованных природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами.

### Экспериментальная часть

#### Реагенты

Растворы Zn(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III), Bi(III)

(1 мг/мл) готовили растворением навесок соответствующих солей квалификации «ч.д.а» в 0,1 М HCl. Точные концентрации ионов металлов устанавливали комплексометрически [9]. Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходных растворами кислот соответствующих концентраций.

В работе использовали HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, 30-ный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> квалификации «ос.ч», бидистиллированную воду.

В качестве сорбента использовали силикагель, химически модифицированный меркаптопропильными группами (МПС). Основа – Silica gel 60 фирмы Merck (фракция 06-0, 16 мм, удельная поверхность, определенная по сорбции азота, составляет 370 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 12 нм). Концентрация привитых к поверхности силикагеля меркаптогрупп, определенная обратным тиолометрическим титрованием избытка стандартного раствора нитрата серебра, прибавленного к точной навеске сорбента, составила 0,87±0,03 ммоль/г.

#### Методика проведения эксперимента

При изучении сорбции в статическом режиме в пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл вводили раствор иона металла, с помощью буферного раствора, кислоты или щелочи создавали необходимую кислотность, доводили водой до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента, сосуд плотно закрывали пробкой, закрепляли в держателе механического вибратора и встряхивали в течение 1-30 мин в зависимости от поставленной задачи.

Для создания определенного значения pH в диапазоне от 4,0 до 6,0 использовался ацетатный, а в диапазоне от 7,0 до 9,0 – карбонатный буфер. Слабокислые и кислые растворы получали добавлением хлороводородной или азотной кислоты.

После сорбции раствор отделяли от сорбента декантацией, промывали дистиллированной водой, сорбированные элементы элюировали добавлением к сорбенту 10 мл 1-3 М растворов хлороводородной или азотной кислоты и интенсивным перемешиванием в течение 10 мин.

Сорбцию в динамических условиях проводили пропусканием определенного объема раствора при помощи перистальтического насоса со скоростью 1-5 мл/мин через фторопластовый концентрирующий патрон (диаметром 3 мм, высотой 3 см), содержащий 0,1 г сорбента, предварительно промытого бидистиллированной водой. Сорбированные металлы элюировали пропуском через патрон 1-3 М HNO<sub>3</sub>.

### Аппаратура.

Концентрацию металлов в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометрах «Сатурн-2М» с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух) и «Квант-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором с зеемановской коррекцией фона, а также атомно-эмиссионным (с индуктивно связанной плазмой) методом на приборе Spectroflame Modula фирмы Spectro

analytical instruments (Германия). Условия определения элементов приведены в табл. 1. При определении элементов методом ААС-ЭТА использовали рекомендуемые производителем прибора температурно-временные параметры нагрева графитовой печи, импульсный режим питания ламп с полым катодом и интегральный способ регистрации сигнала.

Таблица 1

Условия определения металлов

Элемент	Длина волны, нм	Ток лампы, мкА	Атомно-абсорбционное определение		Атомно-эмиссионное с ИСП определение	
			Предел обнаружения, мкг/мл		Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/мл
			ААС пламя	ААС-ЭТА*		
Ni	232,0 352,5	30	0,1	0,001	231,603	0,002
Cu	324,8	15	0,05	0,001 (20 мкг/мл Pd)	324,754	0,002
Co	241,0	30	0,1	0,001 (100 мкг/мл Mg)	228,616	0,002
Fe	248,3	25	0,1	0,001 (500 мкг/мл Mg)	259,940	0,002
Cd	228,8	10 (5)	0,05	0,0005 (20 мкг/мл Pd)	228,802	0,002
Zn	213,9 307,6	10	0,05		213,856	0,002
Mn	279,5	15	0,02	0,0003	257,610	0,003
Pb	283,3	20	0,1	0,001 (20 мкг/мл Pd)	220,353	0,02
Ca	422,7	20	0,2			
Mg	285,2	20	0,05			

\* объем дозируемого раствора 5 мкл

### Результаты и их обсуждение

Время установления сорбционного равновесия при извлечении ионов металлов из водных растворов не зависит от природы металла и не превышает 5 мин. Как видно из рисунка, МПС в статическом режиме извлекает кадмий(II), цинк(II), свинец(II), никель(II) в диапазоне pH 4-9. Кальций(II), магний(II), стронций(II), алюминий(III), кобальт(II) и щелочные металлы МПС не извлекаются. В слабо кислой области (pH 1-2) количественно извлекаются медь(II) и висмут(III) (рис. 1), что позволяет проводить их отделение от других цветных металлов. Отличие в сорбционном выделении меди(II) от щелочно-земельных и цветных металлов в растворах с pH 1-2 использовано нами для увеличения селективности низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения меди [5] с использованием МПС. При pH 6 возможно выделение кадмия(II), свинца(II), цинка(II) и их отделение от никеля(II).

В комбинированных сорбционно-спектроскопических методиках для определения низких концентраций элементов широко используют динамический вариант сорбционного концентрирования - самый технологичный и простой

способ, позволяющий достигать высоких степеней концентрирования.

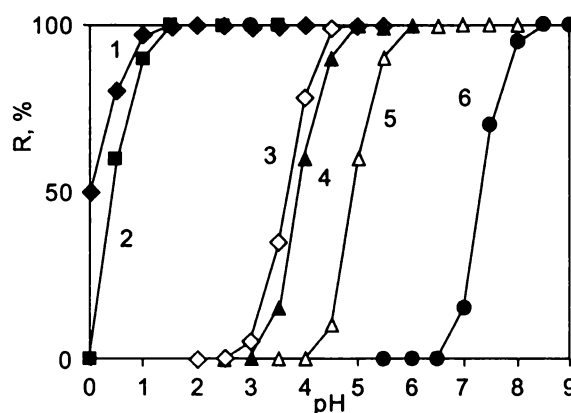


Рис. Зависимость степени извлечения (R, %) меди(1), висмута(2), свинца (3), кадмия (4), цинка (5), кобальта (6) от pH раствора ( $C_{\text{мг}} = 5$  мкг/мл,  $V=10$  мл,  $0,1$  г сорбента,  $t=5$  мин)

В динамическом режиме степень извлечения ионов металлов МПС не зависит от потока раствора через патрон в диапазоне 1-5 мл/мин. Несмотря на то, что солевой фон до 2М по NaCl не оказывает влияния на время установления сорбционного равновесия и степень извлечения ионов металлов, в динамическом режиме высоко минера-

лизированные воды необходимо пропускать с минимальной скоростью (1 мл/мин) для обеспечения полного извлечения элементов. При разработке методик сорбционно-атомно-спектроскопического определения элементов первостепенное значение имеет возможность элюирования сорбированных элементов. Как видно из рисунка при pH 0-2 наблюдается минимальная степень извлечения ионов металлов и, соответственно, должна достигаться максимальная степень десорбции. В работе [4] показано, что хлороводородная кислота не позволяет достигать количественного элюирования металлов. При использовании 1 М  $\text{HNO}_3$  цинк(II), свинец(II), кадмий(II) десорбируются на 98-99 %, висмут не десорбируется, а десорбция меди не превышает 50 %. Увеличение концентрации азотной кислоты до 3 М не приводит к заметному изменению степени элюирования металлов. Многократное использование сорбента нецелесообразно, поскольку на его поверхности в процессе использования будут накапливаться висмут(III), медь(I), ртуть(I), количественно не элюирующиеся с поверхности сорбента разбавленными растворами азотной кислоты.

Добавка химических модификаторов матрицы ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и др.) к исходной высокоминерализованной воде приводит к снижению фонового поглощения, однако не до величин, которые можно надежно скомпенсировать корректором фона. Эксперимент по концентрированию в динамическом режиме был проведен для озерных вод, подвергнутых химической обработке. Органические комплексы металлов в природных водах разрушали добавлением персульфата ам-

мония, кипячением проб с азотной или хлорной кислотой. Разрушение органических комплексов природных вод и перевод ионов металлов в лабильные формы возможен всеми способами.

#### Методика определения металлов в природных водах.

К 100-500 мл отфильтрованной природной воды добавляли азотную кислоту до pH 1, кипятили в течение 30 мин, периодически добавляя по 2-5 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  для разрушения органических соединений, охлаждали. Вводили 4 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксилamina (для восстановления Fe(III) до Fe(II) с целью предотвращения образования гидроксидов железа(III)), добавляли карбонатный буфер до pH 8. Растворы пропускали через концентрирующий патрон со скоростью 1 мл/мин. При определении методом пламенной ААС и АЭС-ИСП сорбированные элементы элюировали 10 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ , а при определении методом ААС-ЭТА - 2 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ . В последнем случае при использовании 500 мл исходной пробы воды коэффициент концентрирования равен 250. При использовании различных методов разложения органических соединений в природных водах установлено, что способ разложения не вносит статистически значимых погрешностей в определяемые концентрации металлов. После проведения элюирования содержание металлов в элюате определяли методами ААС и АЭС-ИСП. Результаты определения металлов в высоко солевых озерных водах приведены в табл. 2. Правильность разработанных методик подтверждена методом «введено-найденно».

Таблица 2

Результаты определения металлов в соленых озерах республик Хакасия и Тыва

Элемент	Введено металла, мкг/л	Найдено металла, мкг/л		
		Озеро Хадын (республика Тыва)	Озеро Дус-холь (республика Тыва)	Озеро Шира (республика Хакасия)
Zn	0	15,9 ± 0,9	5,05 ± 0,06	23,3 ± 0,5
	10	26 ± 1	10,1 ± 0,4	33,2 ± 0,6
	20	36 ± 1	25,1 ± 0,5	43,3 ± 0,6
Cd	0	7,9 ± 0,4	1,85 ± 0,08	0,99 ± 0,05
	1	-	2,8 ± 0,1	1,9 ± 0,1
	2	-	3,8 ± 0,2	2,9 ± 0,2
Pb	0	3,4 ± 0,2	0,45 ± 0,03	1,21 ± 0,07
	1	4,4 ± 0,3	1,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1
	2	5,5 ± 0,3	2,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1
Ni	0	0,77 ± 0,05	1,66 ± 0,07	1,96 ± 0,07
	1	1,73 ± 0,08	2,63 ± 0,08	2,9 ± 0,1
	2	2,75 ± 0,08	3,62 ± 0,08	3,9 ± 0,2

Низкие пределы обнаружения металлов, хорошая воспроизводимость определения, отсутствие сложной пробоподготовки воды позволяют рекомендовать разработанные комбинированные

сорбционно-атомно-спектроскопические методики для определения экологически важных металлов в высокоминерализованных природных водах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щербинина Н.И. Волокнистые комплексообразующие сорбенты в неорганическом анализе. / Н.И.Щербинина, Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин //Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, №12. С.2117-2131.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. /Под ред Г.В.Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
3. Göktürk G. Preconcentration of germanium on mercapto modified silica gel. / G.Göktürk, M.Delzender, V.Volkan //Spectrochimica Acta. Part B. 2000. V.55. P.1063-1061.
4. Volkan M. Preconcentration of some trace metals from sea water on a mercapto modified silica gel. / M.Volkan, O.Y.Ataman, A.G.Howard //Analyst. 1987. V.112. P.1409-1412.
5. Лосев В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами. / В.Н.Лосев, Ю.В.Аленникова, Е.В.Елсуфьев, А.К.Трофимчук //Журнал аналитической химии. 2002. Т.57, № 5. С.721-725.
6. Лосев В.Н. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами / В.Н.Лосев, Ю.В.Кудрина, Н.В.Мазняк, А.К.Трофимчук // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58, №2. С.146-150.
7. Лосев В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами /В.Н.Лосев, Е.В.Елсуфьев, Ю.В.Аленникова, А.К.Трофимчук // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58, №3. С.269-272.
8. Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами / В.Н.Лосев, И.П.Бахвалова, Ю.В.Кудрина, А.К.Трофимчук //Журнал аналитической химии, 2004. Т.59, №8. С.796-800.
9. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г.Шварценбах, Г.Флашка М.: Мир, 1970.

\* \* \* \* \*

#### **SORPTION-ATOMIC-ABSORPTION AND SORPTION-ATOMIC-EMISSION (WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA) DEFINITION OF METALS IN NATURAL WATERS WITH SILICA GEL CHEMICALLY MODIFIED WITH MERCAPTOPROPYLE GROUPS**

**V.N.Losev, N.V.Maznyak, E.V.Buyko, A.K.Trofimchuk**

*To extract and concentrate ions of metals from highly mineralized natural waters chemically modified with mercaptopropyle groups silica gel was used which allowed concentration of cadmium, copper, lead, zinc, nickel and bismuth in static and dynamic modes. Cadmium, lead, zinc and nickel after desorption with 1M nitric acid solution were defined in eluate by atomic spectroscopy. The developed methods of sorption-atomic-spectroscopy detection were used to define the contents of metals in lake waters with high concentration of salts.*